



TITLE:

鹽化水素及びアムモニアの反應に  
關する研究(第三報)：氣相に於ける  
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \{\rightarrow \leftarrow\} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等に就い  
て

AUTHOR(S):

岡山, 義雄

---

CITATION:

岡山, 義雄. 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第三報)：氣相に於ける  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \{\rightarrow \leftarrow\} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等に就いて. 物理化學の進歩 1934, 7(2): 124-137

ISSUE DATE:

1934-02-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45968>

RIGHT:

(124) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究 (第三報)

## 鹽化水素及びアムモニアの反應に 關する研究 (第三報)

氣相に於ける  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等に就いて

岡 山 義 雄

### 緒 言

$\text{HCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$  なる反應の機構は

1)  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  によりてか或は又

2)  $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  によつて起るのであらうと云ふ豫想は既に屢々述べた。而して此を判定するには氣相に於ける次の如き二つの反應の平衡を知らねばならない事も述べた所である。

3)  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$

4)  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

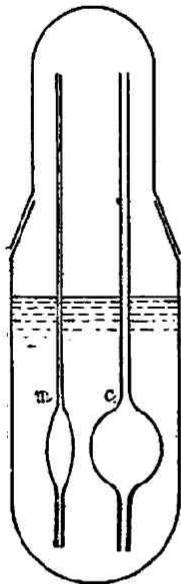
3) なる反應が氣相に於いて起る事は既に四手井氏の研究によりて知る所であるが、氏の研究は  $110^\circ\text{C}$  より  $150^\circ\text{C}$  迄の範圍である。4) なる反應に就いては吾人は寡聞にして研究された報にまだ接しない。故に吾人は反應の機構を確むる目的のために  $100^\circ\text{C}$  以下の溫に於いて 3) 及び 4) なる二つの反應について研究を試みたから其の結果を茲に報告せんと欲する。

此の研究に當り著者は四手井氏の方法に依つて實驗を行つた。即ち種々の溫度に於いて測定した混合瓦斯の實際の壓力が、二つの瓦斯が反應しないとする時、呈すべき總壓力の計算値より小となるや否やを見た。即ち混合瓦斯の壓力が Dalton の分壓定律に従ふや否やを見たのである。

## 實驗の裝置及び方法

混合瓦斯は純粹につくつたアムモニア水又は鹽酸を測定用容器中に氣化せしめ

Fig. 1



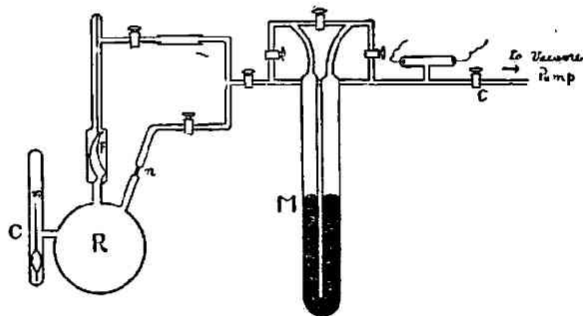
實驗裝置の大略は  
第二圖に示す。R は  
一リットルフラスコ  
であつて、此は F な

る硝子變條壓力指示計及び  $m$  なる試料入れを入れるべき側管  $c$  に連る。

先づすべての活栓を開いて真空ポンプによりて全裝置を高度の眞空となした後  
 $n$  の部を熔封する。次に  $m$  なる試料入れの毛管の部を破壊して中の試料を容器  
中に發散せしむる。此の容器を恒温槽に浴けて種々の溫度に於いて混合瓦斯の壓

たものである。此等のアムモニア水又は鹽酸は試料入れに  
封じて容器に入れた。壓力測定用の試料及び濃度決定用の  
試料は、其の採取に際して濃度の變化を防ぐために、第一  
圖の如く密閉硝子容器中で入れる様にした。壓力用試料入  
れは兩端が毛管の如く引き延された細管( $m$ )に封じ込んだ  
ものである。其の毛管部に少量の空氣の残ることは免ぬか  
れないが、此れは微量であつて、この空氣の呈する壓力も  
0.01 mmHg より遙かに小さいものであるから測定には何  
等害を與へないと信ずる。

Fig. 2



## (126) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究 (第三報)

力を M なるマノメーターによりて測定するのである。其の壓力の讀みを精確にするために Cathetometer を用いた。容器は嚴密にいつも同一の位置に固定して壓力指示計の零點が常に同一の位置に在る様にならなければならない事は勿論である。尙ほ此の零點が溫度によりて變化するや否やを検したが、100°C 以下では殆ど變化のない事を認めた。容器の容積即ち混合の占むる容積は壓力測定後、水を入れて測つた。

## 混合氣體の壓力の計算

混合氣體の壓力は各成分瓦斯が單獨に呈する壓力の和となる事は明である。故に先づ單獨瓦斯の壓力を計算しなければならない。此の目的のために van der Waals の式即ち

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT = \frac{T}{273.1} \dots\dots\dots (1)$$

を用いた。但し容積 V は氣體の今考へてゐる量が 0°C で、一氣壓の下で占有すべき容積を以て單位とする。この a, b なる恒數は溫度によりて異なるものであるから所要の溫度に於ける此等の値を先づ求めなければならない。これは

$$(2) \begin{cases} a_T = a_k e^{\alpha \left( \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_k} \right)} \\ b_T = b_k e^{\alpha \left( \frac{1}{RT} - \frac{1}{RT_k} \right)} \end{cases}$$

なる式より計算する事が出来る。但し  $\alpha$  は  $\alpha = RT_k$  としてよい。今  $H_2O$ ,  $NH_3$ , 及び  $HCl$  の  $a_k$ ,  $b_k$  の一モルについての平均値を Landolt-Börnstein の物理化學表より求めたものを次に表示する。

	$T_k$	$a_k \cdot 10^3$	$b_k \cdot 10^6$
$H_2O$	647.09	1126	1362 (Holborn, Baumann)
$NH_3$	405.53	883	1661 (Scheffer, Cardoso, Giltay)
$HCl$	324.53	1818	7412 (Cardoso, Germann)

\* Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen. 253.

(岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第三報) (127)

此等の値を使用して(2)式より計算した  $a_T$ ,  $b_T$  の値を第一表に示す。

TABLE I.

Temp °C	H <sub>2</sub> O		NH <sub>3</sub>		HCl	
	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	$a \cdot 10^3$	$b \cdot 10^6$	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$
100	23460	2837	9085	1839	6507	1597
95	24030	2906	9221	1867	6577	1616
90	24607	2977	9362	1927	6665	1635
80	25887	3131	9662	1992	6837	1667
70	27305	3303	9991	2067	7023	1705
60	28899	3496	10366	2143	7244	1776
50	30658	3712	10749	2231	7444	1826

又混合氣體の壓力は混合氣體狀態式より計算する事を得る。此の狀態式としては von der Waals によつて

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V-B) = RT \dots\dots\dots (3)$$

が與へられてゐる。此の式が實驗値とよく一致する事は周知の事である。故に著者は又此の(3)式を用ひて混合氣體の總壓力を計算した。但し(3)式中, A, B は次の式によつて與へられるものである。

$$(4) \begin{cases} A = x^2 a_1 + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 a_2 \\ B = x^2 b_1 + 2x(1-x)b_{12} + (1-x)^2 b_2 \\ a_{12} = \sqrt{a_1 a_2} \\ b_{12} = \left\{ \frac{1}{2} \left( b_1^{\frac{1}{3}} + b_2^{\frac{1}{3}} \right) \right\}^3 \end{cases}$$

(4)式中  $x$  は混合の割合を示し、實驗毎に異なるものであるが、 $a_{12}$ ,  $b_{12}$  は混合氣體の成分によつて決定するものである。今種々の溫度に於ける此等の値を計算したものを第二表に示す。

(128) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究 (第三報)

TABLE II.

Temp °C	H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub>		H <sub>2</sub> O + HCl	
	$a_{12} \cdot 10^5$	$b_{12} \cdot 10^6$	$a_{12} \cdot 10^5$	$b_{12} \cdot 10^6$
100	1460	2286	1236	2157
95	1488	2331	1258	2193
90	1518	2379	1281	2228
80	1582	2430	1320	2226
70	1652	2502	1385	2428
60	1731	2719	1447	2538
50	1816	2836	1512	2657

## 實驗の結果

混合氣體の Dalton の分壓定律に對する違背の物理的原因としては先づ吸着現象が考へられる。故に H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> 及び HCl 瓦斯の器壁に對する吸着について知らなければならない。然しながら NH<sub>3</sub> 又は HCl についての吸着實驗は甚だ困難であるために、H<sub>2</sub>O についてのみ其の實驗を試みた。即ち既知量の H<sub>2</sub>O を容器中に氣化せしめて其の壓力を測定し、此れが (1) なる van der Waals の式を用ひて計算した値と一致するや否やを見たのである。其の結果は第三表に示す。

TABLE III.

No. 1.  $m=0.01227$   $V=1297.5$  c.c.

Temp. °C	P <sub>obs.</sub>	P <sub>cal.</sub>	$\Delta P$
95	216.56	216.38	-0.16
90	213.60	213.45	-0.15
80	207.53	207.50	-0.03
70	201.70	201.53	-0.17

〔岡山義雄〕 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究 (第三報) (129)

No. 2.  $m=0.008426$   $V=1298.5$  c.c.

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>cal.</sub>	ΔP
95	148.80	148.66	-0.14
90	146.85	146.63	-0.17
80	142.65	142.56	-0.09
70	138.47	138.49	+0.02
60	134.27	134.41	+0.14

表中  $m$  は容器の容積  $V_{c.c.}$  中の  $H_2O$  のモル數を示めし、 $P_{obs.}$  は水蒸氣の壓力の實測値であり、 $P_{cal.}$  は (1) 式より計算した壓力を示めす。 $\Delta P$  は  $P_{cal.} - P_{obs.} = \Delta P$  であるが、其の差異は非常に僅少な事を知る。故に  $P_{cal.}$  と  $P_{obs.}$  とは殆ど一致すると見做す事が出来る。従つて著者の實驗した溫度の範圍に於いては  $H_2O$  の器壁に對する吸着は考慮する必要なしと信ずる。

### I. $H_2O$ と $NH_3$ の混合氣體

$H_2O$  と  $NH_3$  の混合氣體について行つた實驗の結果は第四表に示す。表中  $m_1$ ,  $m_2$  は夫々  $H_2O$  及び  $NH_3$  の  $V_{c.c.}$  中に於けるモル數を示す。 $P_{obs.}$  は混合氣體の壓力の實測値である。 $P_{H_2O}$ ,  $P_{NH_3}$  は  $H_2O$  及び  $NH_3$  が單獨に在るとする時呈すべき壓力を (1) なる van der Waals の式より計算した値である。 $P_{cal.1.}$  は  $P_{H_2O}$  と  $P_{NH_3}$  の和、従つて混合氣體の總壓力の計算値を表す。 $\Delta P_1$  は此の總壓力の計算値より實測値を引いた差即ち  $\Delta P_1 = P_{cal.1.} - P_{obs.}$  をあらはす。 $P_{cal.2.}$  は (2) なる van der Waals の式より計算した値である。 $\Delta P_2$  はこの値と實測値との差異を示す。

(130) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究 (第三報)

TABLE IV.

No. 1.  $m_1 = 0.004438$   $m_2 = 0.0015623$   $V = 1390$  c.c.

Temp. °C	P <sub>obs.</sub> m.m.Hg	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> m.m.Hg	P <sub>NH<sub>3</sub></sub> m.m.Hg	P <sub>cal.1.</sub> m.m.Hg	$\Delta P_1$ m.m.Hg	P <sub>cal.2.</sub> m.m.Hg	$\Delta P_2$ m.m.Hg
95	98.14	72.76	25.64	98.40	0.26	98.55	0.21
90	96.66	71.73	25.29	96.92	0.26	97.02	0.36
80	93.95	69.80	24.59	94.39	0.43	94.34	0.39
70	91.15	67.78	23.90	91.68	0.53	91.66	0.51
60	88.36	65.81	23.20	89.01	0.65	88.97	0.61
50	85.80	63.84	22.50	86.34	0.74	86.30	0.70

No. 2.  $m_1 = 0.0046077$   $m_2 = 0.0017724$   $V = 1397$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	104.61	75.67	29.12	104.79	0.18	104.75	0.14
90	103.15	74.61	28.73	103.34	0.19	103.30	0.15
80	100.22	72.56	27.93	100.49	0.27	100.44	0.22
70	97.25	70.49	27.15	97.64	0.39	97.59	0.34
60	94.36	68.42	26.36	94.78	0.42	94.73	0.37
50	91.34	66.35	25.56	91.92	0.53	91.87	0.53

No. 3.  $m_1 = 0.0091272$   $m_2 = 0.0024697$   $V = 1349$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	196.50	155.01	42.02	197.03	0.53	196.78	0.23
90	193.65	152.86	41.45	194.31	0.66	194.09	0.44
80	187.73	148.62	40.31	188.93	1.20	188.70	0.97
70	181.85	144.38	39.17	183.55	1.70	183.31	1.46
60	176.04	140.14	38.01	178.15	2.11	177.92	1.83



## (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究 (第三報) (131)

No. 4.  $m_1 = 0.010155$   $m_2 = 0.0024458$   $V = 1299.5$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	PH <sub>2</sub> O	PNH <sub>3</sub>	P <sub>cal.1</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2</sub>	$\Delta P_2$
95	221.32	178.94	43.20	222.14	0.82	222.01	0.69
90	218.11	176.49	42.61	219.10	0.99	218.97	0.86
80	211.70	171.60	41.43	213.03	1.33	212.90	1.20
70	205.22	166.68	40.26	206.94	1.72	206.80	1.53

No. 5.  $m_1 = 0.0065787$   $m_2 = 0.002952$   $V = 1344$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	PH <sub>2</sub> O	PNH <sub>3</sub>	P <sub>cal.1</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2</sub>	$\Delta P_2$
95	162.21	112.19	50.39	162.53	0.37	162.53	0.34
90	159.92	110.67	49.37	160.40	0.48	160.30	0.38
80	155.40	107.60	48.36	155.96	0.56	155.86	0.46
70	150.88	104.53	47.00	151.53	0.65	151.41	0.53
60	146.25	101.47	45.62	147.09	0.84	146.97	0.92

No. 6.  $m_1 = 0.0058826$   $m_2 = 0.0029134$   $V = 1305$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	PH <sub>2</sub> O	PNH <sub>3</sub>	P <sub>cal.1</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2</sub>	$\Delta P_2$
95	154.24	103.34	51.25	154.59	0.35	154.49	0.25
90	152.09	101.92	50.55	152.47	0.38	152.38	0.29
80	147.78	99.11	49.15	148.26	0.48	148.17	0.39
70	143.45	96.28	47.76	144.04	0.59	143.95	0.50
60	139.13	93.48	46.37	139.85	0.72	139.72	0.59

No. 7.  $m_1 = 0.0066001$   $m_2 = 0.0033297$   $V = 1300$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	PH <sub>2</sub> O	PNH <sub>3</sub>	P <sub>cal.1</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2</sub>	$\Delta P_2$
95	174.67	116.37	58.79	175.16	0.49	175.04	0.37
90	172.19	114.78	57.99	172.77	0.58	172.65	0.46
80	167.13	111.60	56.39	167.99	0.85	167.86	0.73
70	162.08	108.41	54.79	163.20	1.12	163.67	0.99
60	157.02	105.23	53.19	158.42	1.40	158.29	1.27

## (132) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第三報)

No. 8.  $m_1 = 0.007673$   $m_2 = 0.0035346$   $V = 1352$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	P <sub>cal.1.</sub>	ΔP <sub>1</sub>	P <sub>cal.2.</sub>	ΔP <sub>2</sub>
95	188.98	130.05	60.00	190.05	1.07	189.91	0.93
90	186.20	128.27	59.19	187.46	1.26	187.31	1.11
80	180.68	124.71	57.56	182.27	1.59	182.14	1.46
70	175.07	121.15	55.92	177.07	2.00	176.93	1.86
60	169.50	117.61	54.29	171.90	2.40	171.72	2.22

No. 9.  $m_1 = 0.0085674$   $m_2 = 0.0041481$   $V = 1351.17$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	P <sub>cal.1.</sub>	ΔP <sub>1</sub>	P <sub>cal.2.</sub>	ΔP <sub>2</sub>
95	210.23	142.07	63.90	210.97	0.74	210.81	0.58
90	207.24	140.12	63.00	208.09	0.85	207.91	0.67
80	201.20	136.24	66.10	202.34	1.14	202.15	0.95
70	195.13	132.35	64.22	196.57	1.44	196.38	1.25
60	189.08	128.47	62.34	190.81	1.73	190.61	1.53

No. 10.  $m_1 = 0.0098712$   $m_2 = 0.004596$   $V = 1352.5$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>NH<sub>3</sub></sub>	P <sub>cal.1.</sub>	ΔP <sub>1</sub>	P <sub>cal.2.</sub>	ΔP <sub>2</sub>
95	243.81	167.15	77.99	245.14	1.31	244.82	1.01
90	240.31	164.86	76.93	241.79	1.48	241.57	1.26
80	233.29	160.30	74.81	235.11	1.82	234.68	1.57
70	226.22	155.68	72.69	228.37	2.15	228.14	1.85
60	219.15	151.13	70.56	221.69	2.44	221.42	2.27

以上の結果を見るにすべて混合氣體の實際に呈する壓力は其の總壓力の計算値より常に小さい。而も其の差異は溫度が低い程大である。斯くの如く明に Dalton の定律に違背する事を示めてゐるが此れは物理的原因に由るものでなくして化學的原因即ち混合氣體間の反應に起因するとしなければならない。即ち



## (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に關する研究(第三報) (133)

なる反應が氣相に於いて起ると考へられる。故に其の平衡恒數を  $K_c$  とすれば

$$K_c = \frac{C_{H_2O} \cdot C_{NH_3}}{C_{NH_3 \cdot H_2O}} \dots\dots\dots (5)$$

但し温度  $C$  は 1 c.c. 中のモル數を以てあらはす。今此の  $K_c$  の計算値を第五表に示す。

TABLE V.

No.	Temp.	$K_c \cdot 10^4$					
		95°C	90°C	80°C	70°C	60°C	50°C
1		3.86	2.18	1.95	1.45	1.14	0.978
2		6.67	4.95	3.37	2.60	2.28	1.41
3		9.69	4.82	2.41	1.64	1.20	
4		4.83	3.79	3.00	1.90	—	
5		7.77	6.39	5.11	4.23	2.67	
6		9.73	6.19	5.64	4.31	3.48	
7		8.05	6.91	3.87	2.73	2.04	
8		3.59	2.93	2.16	1.59	1.30	
9		7.26	6.21	4.23	3.10	2.44	
10		5.48	4.24	3.35	2.64	2.14	

以上の結果を見るに  $K_c$  の値は一定温度について恒數となつてゐない。然しながら其の爲めに直に 4) なる反應の平衡の存在を否定する事は出来ない。 $K_c$  の値の不一致のために 100°C 以下の温度に於ける正確なる  $K_c$  の値を求むる事は出来ないが、此等の數値よりして室溫に於ける  $K_c$  が  $10^{-5}$  程度のものである事は容易に想像することが出来る。

II.  $H_2O$  と  $HCl$  の混合氣體

$HCl$  と  $H_2O$  の混合氣體に就いて同様の實驗を行つた。其の結果は第六表に示めさる。表中  $m_2$  が  $HCl$  のモル數を意味する事は云ふまでもない。

(134) (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第三報)

TABLE VI.

No. 1.  $m_1 = 0.0062883$   $m_2 = 0.0010574$   $V = 1297.8$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>HCl</sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	128.85	111.05	18.70	129.75	0.9	129.72	0.87
90	126.74	109.54	18.44	127.98	1.24	127.95	1.21
80	122.55	106.51	17.94	124.45	1.90	124.41	1.86
70	118.30	103.47	17.44	120.91	2.61	120.87	2.54

No. 2.  $m_1 = 0.0026537$   $m_2 = 0.00076215$   $V = 1296.2$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>HCl</sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	77.6	64.66	13.50	78.16	0.56	78.15	0.55
90	76.32	63.78	13.32	77.10	0.78	77.08	0.76
80	73.73	62.01	12.96	74.97	1.24	74.95	1.22
70	71.12	60.25	12.59	72.84	1.72	72.82	1.70
60	68.57	58.49	12.22	70.71	2.14	70.69	2.12

No. 3.  $m_1 = 0.0072207$   $m_2 = 0.0012507$   $V = 1337$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>HCl</sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	139.23	119.42	20.7	140.12	0.89	140.70	0.84
90	137.04	117.78	20.42	138.20	1.16	138.17	1.13
80	132.13	114.52	19.80	134.38	2.25	134.31	2.18
70	128.20	111.25	19.29	130.56	2.36	130.52	2.32

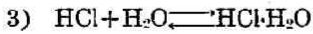
No. 4.  $m_1 = 0.0044514$   $m_2 = 0.0009763$   $V = 1297$ 

Temp.	P <sub>obs.</sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>HCl</sub>	P <sub>cal.1.</sub>	$\Delta P_1$	P <sub>cal.2.</sub>	$\Delta P_2$
95	94.96	78.70	17.28	95.98	1.02	95.88	0.92
90	93.45	77.62	17.05	94.67	1.22	94.65	1.20
80	90.35	75.49	16.57	92.06	1.71	92.03	1.68
70	87.40	73.32	16.11	89.43	2.03	89.42	2.02
60	84.25	71.19	15.64	86.83	2.58	86.80	2.55

—(原 報)—

## (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に関する研究(第三報) (135)

此の場合明に Dalton の分壓定律に對する違背を認むるが、此れは次の反應が起る爲めである事は既述の通りである。



其の平衡恒數  $K_c$  即ち

$$K_c = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}} \dots\dots\dots (6)$$

の計算値は第六表に示す。

TABLE VI.

No.	Temp.	$K_c \cdot 10^5$				
		95°C	90°C	80°C	70°C	60°C
1		7.84	6.81	4.11	2.72	
2		6.57	4.60	2.65	1.75	1.29
3		12.17	8.78	4.27	3.73	
4		6.16	4.46	2.97	2.32	1.73

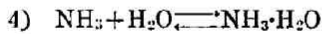
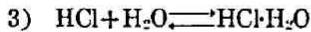
此等の結果を四手井氏の得た結果と比較するに同 110°C に於いては  $1.026 \cdot 10^{-5}$  を、100°C に於いては  $5.34 \cdot 10^{-4}$  ( $3.75 \cdot 10^{-4} \sim 7.22 \cdot 10^{-4}$ ) を得てゐるが、此れによれば 110°C より 100°C に至僅 10°C の差に對して急激な減少を示めてゐる。然るに著者は 95°C に於いて  $(6 \sim 12) \times 10^{-5}$  を得てゐるから同氏の結果に比すれば稍々過少に失する様に思はれる。此の過少の原因は實驗の誤りに歸しなければならぬか、さもなくば HCl 瓦斯の特性に由る爲であるかであらう。然しながら 110°C 以上の溫度に於いては 3) なる平衡が存在する事は既に確證されてゐる事であるから 100°C 以下の溫度に於いても同様の平衡が存在する事は當然の事である。唯だ 100°C 以下の溫度に於いては  $K_c$  が一定溫度に於いて恒數となつてゐないから室溫に於ける  $K_c$  の正確な値を求むる事は不可能であるが著者の得た  $K_c$  の値がやゝ過少に在ると云ふ點を考慮して、室溫における  $K_c$  が  $10^{-5} \sim 10^{-6}$

## (136) (岡山義雄) 鹽化水素及びアムモニアの反應に関する研究(第三報)

の範疇のものであらう事は想像し得る所である。

## 鹽化アムモニア生成反應の機構

吾人は  $\text{HCl}$  又は  $\text{NH}_3$  瓦斯が微量の水分を有する時は氣相中に於いて次の如き反應を起すことを知つた。



此等の錯分子の生成度は著者が得たる實驗の結果より判斷すれば  $\text{HCl}$  の方が  $\text{NH}_3$  よりも稍優勢の様に思はれる。而して室溫に於ける平衡恒數  $K_c$  は 3) に於いては約  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  程 であり、4) に於いては  $10^{-5}$  程度のものであらうと云ふことは既に述べた所である。今此等の室溫に於ける  $K_c$  の値を用ひて  $K_1$  又は  $K_2$  の値を計算する時は、反應速度恒數より計算して得たる  $K_1$  又は  $K_2$  の値によく一致する事を知る。即ち

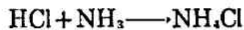
$$\left. \begin{aligned} K_1 &= \frac{C_{\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{HCl}}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_c} \\ \text{又は} \quad K_2 &= \frac{C_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{NH}_3}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_c} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

なる關係があるから此の (7) 式より  $K_1$  又は  $K_2$  を計算すれば

$$K_1 = 10^{-7} \sim 10^{-8}$$

$$\text{又} \quad K_2 = 10^{-7} \sim 10^{-8}^*$$

となり第二報に示めした實驗の結果とよく一致する事を知る。故に此等の結果からして

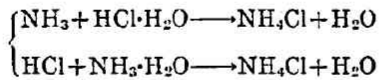


なる反應を可能ならしむるものは瓦斯中の微量の水分であり、且つ此の水分が  $\text{HCl}$  又は  $\text{NH}_3$  の分子と結合してつくる  $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  又は  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の如き錯分

\* 第二報参照

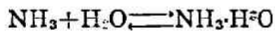
## (岡山義雄) 鹽化水素及びアモニアの反應に關する研究(第三報) (137)

子の存在に由ると云ふ事を確信する事を得。而して錯分子の濃度は著者の行ひたる實驗の範圍に於いては略  $((10^{-7} \sim 10^{-8})\text{CHCl}$  又は  $(10^{-7} \sim 10^{-8})\text{CSH}_3$  である事を知る。故に本反應の機構としては、其の程度には差異があつても、次の二つの反應が同時に起るものであるとしなければならない様である。



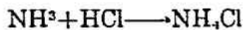
## 結 末

50°~95°C の範圍に於いて  $\text{NH}_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の混合氣體の呈する壓力を測定し、Dalton の分壓定律に違背する事を知つた。此れは氣相に於いて

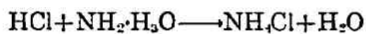
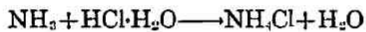


なる平衡が存在する爲であるとして、此の平衡恒數を計算した。

100°C 以下の溫度に於いて  $\text{HCl}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の混合氣體に就いても同様の實驗を試みた。此等の實驗の結果より



なる反應の機構としては、起る程度に差異があらうけれど



なる反應が同時に起らなければならないと結論した。

色々御教示を賜ひし堀場先生に感謝の意を表す。